

## 環境規制（RoHS および ELV 指令）とガラス

日本電気硝子株式会社 技術部

笠井 義 則

### Glass to meet the environmental regulation (RoHS, ELV)

YOSHINORI KASAI

Technical Division Nippon Electric Glass Co.,Ltd

#### 1. はじめに

EUにおける‘危険物質の使用制限指令（76/769/EEC）’に始まり，‘RoHS（Restriction of the use of certain Hazardous Substance in electrical and electronic equipment）指令’，‘ELV（End of Life Vehicles）指令’等によりヨーロッパ諸国を中心として環境負荷物質の使用が大幅に制限もしくは禁止される状況になってきた。

2006年7月より実施されるRoHS指令は，最大市場の一つであるEU域内において販売される電気・電子製品から4元素（鉛，水銀，カドミウムおよび6価クロム\*）および2種の有機臭素化合物（難燃材）の使用を無くすという歴史上の一大エポックである。これに先立ち電気・電子製品廃棄物の収集，処理，再生，および廃棄の資金調達を機器メーカーの責任とする‘WEEE（Waste Electrical and Electronic Equipment）指令’の実施の時から，機器メー

カーは上記元素を使わない製品の開発にとりかかっていた。その対象には鉛はんだだけで無く上記製品に使用されるガラスも挙げられ，特に，特性に優れた鉛ガラスの使用制限は電気ガラス業界において頭の痛い問題であった。

鉛ガラスは低温加工性と高い電気抵抗を有し，かつプラスチックに比べてはるかに高い耐熱性や耐侯性があることなどから電気・電子製品に欠かせない部品構成物のひとつである。また，CRTなどの放射線遮へい用途には不可欠である（CRTに使用される鉛ガラスは回収と再利用を行うことを条件にRoHS指令でも使用が認められている）。

\*) これら4元素の閾値は，鉛，水銀および6価クロムが1000 ppm，カドミウムが100 ppmである。

鉛ガラスに代わって開発されたガラスはアルカリ，アルカリ土類酸化物の含有比率を工夫したガラスや鉛に類似する元素であるビスマスを使用したガラスであった。一般に低温加工性を上げるためアルカリを多く含むと，ガラスの粘性は低下するが，耐水性は悪化し電気抵抗も下がる。また，ビスマスはその埋蔵量等の問題から使用は一部に限られている。

電気・電子製品と同じく自動車を対象にする規制もほぼ同じように鉛、水銀、カドミウム、6価クロムが使用制限もしくは禁止されている。廃自動車は、リユースやリサイクルが可能な部品を取り出し、重量的に大半を占める鉄、銅やアルミが除かれた後にシュレッダー処理される。残渣物の中には消音用のガラスファイバー、照明球やヒューズ、半導体のパシベーションなどのガラスが混入している。配線接合やIC基板に使われた鉛はんだなども含むこのシュレッダーダストはほとんど埋め立て処分されていた。しかし、埋め立てには可処分地の限界以外に有害元素の地下水への溶出などの問題があり、EUを始め各国でも規制が進んでいる(日本では2005年1月より自動車リサイクル法が施行され、シュレッダーダストの一部再利用が進められている)。

このようにして、電気・電子製品および自動車の部品において有害元素を含む物質の使用制限が行われることになった。RoHS指令でも代替が難しいとの理由で一部の製品(蛍光灯、電子部品用セラミックなど)については、現在、上記元素の使用が認められている。しかし、各

機器メーカーは除外製品についても規制元素を使用しない製品の開発に努めている。以下に鉛ガラスの代替を中心として環境規制に対応したガラスについて述べる。

## 2. 一般照明球用途

電球や蛍光灯のステム(電極支持)および排気管(真空引きとガス封入用)に使用していた鉛ガラスの特長は、電気抵抗が高く、低い温度で加工しやすいことである。真空容器(外套管)として使用しているソーダ石灰ガラスおよび外部から電極に通電するためのジュメット線(銅被覆ニッケル線)とうまく接合できるように、熱膨張係数もそれらに近似している。鉛を含まずにこれらの特性をもつように開発されたガラスは、アルカリ土類を多く含み、かつアルカリ混合効果を生かしたものである。各メーカーによって考案されたガラスの組成を表1に示す。鉛ガラスに近い低温で軟化するようアルカリが多く入れられており、特に効果の高いリチウムの使用が特徴である。また、カリウムを加えてアルカリ混合効果を利用し、アルカリ溶出量の低減や電気抵抗を上げている。耐水性を上げる

表1. 特許に現れた照明用各無鉛ガラスの組成

組成(%)	特開平 6-206737	特開平 9-12332	特開平 10-152340	特開平 11-116268	特開平 11-167899
SiO <sub>2</sub>	60~72	60~75	(60~70)	60~75	65~73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1~5	1~5	(1.5~4.5)	1~5	1~5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0~2	1~5	0~3	—
MgO	1~2	0~5	2.1~4	0~2	0.5~2
CaO	1~3	0~5	(3.5~4.5)	0~3	1~3
SrO	1~5	1~12	—	0.5~10	1~10
BaO	7~11	0~3.5	5.5~9	4~6.5	1~15
ZnO	—	—	<3.5	0.3~5	—
Li <sub>2</sub> O	0.5~1.5	0~3	(0.4~1.4)	0~3	0.5~2
Na <sub>2</sub> O	5~9	3~10	(5~6.9)	3~11	5~10
K <sub>2</sub> O	3~7	5~11	7.2~11	1~10	3~7
その他			<1.2TiO <sub>2</sub> <0.8P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0~5ZrO <sub>2</sub>	

表2. 電気ガラスの用途と特性

用途とガラス種 特性	排気管				直管・環形 蛍光灯 外套管
	電球・蛍光灯		PDP		
	鉛ガラス	無鉛ガラス	鉛ガラス	無鉛ガラス	ソーダ石灰ガラス
熱膨張係数 ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) 0~380 $^{\circ}\text{C}$	9.4	9.5	9.4	8.5	9.9
比重	3.02	2.57	3.05	2.46	2.48
粘度 ( $^{\circ}\text{C}$ )					
歪点( $10^{14.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ )	395	440	395	445	480
徐冷点( $10^{13.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ )	435	480	435	480	520
軟化点( $10^{7.6}\text{dPa}\cdot\text{s}$ )	615	665	625	630	690
作業点( $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ )	940	980	965	890	985
体積抵抗率 ( $\log\Omega\cdot\text{cm}$ )					
150 $^{\circ}\text{C}$	10.7	11.7	12.6	10.2	8.4
250 $^{\circ}\text{C}$	8.1	8.6			
350 $^{\circ}\text{C}$	6.4	7.2			

ためにアルカリ土類も加えられ、これにはマグネシウムやカルシウムだけでなく、電気抵抗の向上に有効なストロンチウムやバリウムが入れている。このような組成の工夫によってステム・排気管としての用途に適合するガラスが作られた。このガラスは外套管とステム排気管に使用できるため、廃棄蛍光灯のリサイクル処理に際してガラスの区分けを必要としないメリットもある。

電球型蛍光灯やコンパクト蛍光灯にも従来の鉛ガラス外套管に替わって上記のガラスが使われている。これらの蛍光灯は10数mm程度の細径ガラス管を使用して大きな曲げ加工を行う。そのため、ガラスには優れた低温加工性が求められ、ガラスの作業温度が低くかつ粘度の温度変化の最適化が必要である(表2)。これらの蛍光灯は、電球より省エネの点で優れていて、またデザイン性の点からも各種照明機器に広く採用されている。

蛍光灯の外套管としての必要な性能の一つに紫外線遮蔽性がある。水銀から出る紫外線は蛍光体を励起して可視光を出させる。しかし極一

部が蛍光体を励起せずに外に漏れ出ることがあり、これが蛍光灯周辺にあるプラスチック部材の変色を引き起こすことがある。これを防止するためにガラス管内面には紫外線遮蔽膜が付けられている。一方、ガラス自身に紫外線吸収機能を付加したものがある。可視域の透過率を上げるためにガラス中の鉄やチタンを少なくすると、有害な紫外線も良く通過するようになる。そこで可視域の透過率にほとんど影響を与えないで紫外線を効率よくカットする元素(例えばセリウム)を加えるが、ガラスのレドックス変化などにより紫外線吸収端が可視域に近づくことがあり、可視域短波長の光も吸収しガラスが着色する。また、ガラスの系によっては紫外線吸収元素の吸収端の位置が変わるので、紫外線吸収ガラスは吸収元素の濃度を含め最適な組成が工夫されている。

### 3. 平面画像表示での使用

#### 1) プラズマディスプレイ

最近、ディスプレイとしてCRTに代わりFPD(平面画像表示装置)が使用されるよう

になってきた。2005年には国内におけるFPDの販売台数がCRTを上回った。このFPDとしての一翼を担うプラズマテレビでは表示面(前面板)および裏面(背面板)に基板ガラスが用いられている。この基板ガラス上にガラスペーストを用いて誘電体層や放電空間をつくるバリアリブが形成される。プラズマテレビの製造工程では、ペースト焼成のための熱処理などが繰り返されるため、基板ガラスにはこの処理温度に耐えられるように新たに高歪点ガラスが考案された。この高歪点ガラスにはRoHS規制元素は含まれていない。一方、誘電体や画素を構成するリブには鉛ガラス粉末が使用されており、EU域内への出荷品についてはRoHS指令実施を目前に無鉛化が進められている。

プラズマテレビにおける画素発光はXeガスから発せられる紫外線によって蛍光体が励起されて生じるものであり、背面板と前面板の空間を真空に引き、次いでXeガスを封入する必要がある。この目的に使用される排気管には基板ガラスの膨張に合致し、真空引きの効率を上げるための高温に耐え、Xeガス封入後の加熱溶断の容易なものが要求される。これにも当初は鉛ガラスが使用され、高歪点ガラスとの膨張の違いや加熱溶断の際の軟化変形が問題となっていた。この用途に使用される排気管は、その径が電球や蛍光灯に使用されているものに比べて太く、溶断に必要な熱容量が大きい。溶断した部分でガラス軟化状態が長引くとパネル内と外気との圧力差で変形する。これを避けるため急速な冷却を行うとガラスに熱歪が大きく残り、以後の工程や使用中に破損する恐れが生じる。そこで、開発された無鉛の排気管用ガラスは、膨張係数を高歪点ガラスに近づけ、粘度特性がいわゆるショートなガラスですぐ固化するが(表2)、低温で加工できるようアルカリ成分を多くし硼酸も含むガラスである(特開2000-007373)。

排気管は背面板に空けられた穴に封着ガラスを介して取り付けられる。この封着ガラスは両

者の接着を担うとともに排気管と背面板の膨張差を緩和する目的がある。ペーストタイプやタブレットタイプがあり、各社の工程と温度履歴に合わせて結晶性(結晶種や結晶化温度)や流動温度などが変えられており、これもリブ材や排気管と同様に無鉛化が計られている。

## 2) 液晶ディスプレイ

FPDの双壁をなす液晶ディスプレイは二枚のガラスに挟まれた液晶分子を画素毎に回転させ背面からの光(バックライトによりもたらされる)の透過量を調整することで表示がなされている。これらの基板ガラスにはアルカリを含まないアルミノホウケイ酸ガラスが用いられる。これらにはRoHS対象物質は含まれない。

液晶ディスプレイの重要な部品としてバックライトがあげられる。このバックライトには主として冷陰極蛍光灯が用いられる。モバイルタイプPCの表示画面には薄い液晶ディスプレイが不可欠で、それに必要なバックライト蛍光灯は数mm径の細いものが使用されている。当初は鉛ガラスの細管が使用されていたが、薄型軽量でかつ画面が大きくなるにつれ、ガラス管は長尺でかつ極細管となり、そのため重量の点および強度の点で鉛ガラスよりもホウケイ酸ガラスを使用する蛍光灯が有望になってきた(特開平8-333136, 特開平9-82278等)。開発されたガラスには、使用される電極の種類によりガラスの膨張係数が約4 ppm/°Cのものと約5 ppm/°Cのものがある。

液晶ディスプレイは表示性能(色調, 視野角, 動作速度等)の向上とともにテレビ用として使えるようになってきた。そしてバックライトに求められる機能も厳しくなり、高効率, 長寿命の明るさを得るためガラスの紫外線吸収能を高めたものが求められている。また、ガラスは長時間紫外線を浴びるとガラス自体が着色(ソラリゼーション)することもあり、これを防止することも求められている。

#### 4. ダイオード封止ガラス

電子部品には容器としてまた接合（封着）のために鉛ガラスの使用されているものがある。2005年7月から上市の製品に適用されるRoHS指令では代替材料が無いために電子部品用のセラミックスやガラスに対する鉛規制は除外された。しかし、このような材料においても代替材料を見出すための開発が取り組まれている。

ダイオード素子を封入するガラスは素子保護のため低温（ $<600^{\circ}\text{C}$ ）で軟化し使用時の印加電圧に耐えるため、高鉛ガラス（ $\text{PbO}$ として50w%超）が用いられている。この置換要求もまたハードルが高い。低温で軟化するためにはアルカリや硼酸分を多くする必要があり、そうすると電気抵抗や耐水性が低下する。各タイプのダイオードの使用条件に応じて問題の現れない限界を探りながら無鉛ガラスの開発が進められている（特開2002-37641等）。

#### 5. 自動車球・方向指示器（ウィンカー）

自動車には前照灯を始め、停止灯、方向指示器および室内灯として多くの電球が使用されている。このうちS球タイプと呼ばれる口金付き電球にはソーダ石灰ガラスのバルブが使用され、ステム・排気管用に鉛ガラスが使用されていた。ELV指令への適合に合わせ、このステム・排気管用も一般照明用と同じ無鉛ガラスが使用されている。また、電極を直接バルブに取り付けるウェッジ球タイプにも高電気抵抗を生かしてこの無鉛ガラスが採用されている。

方向指示器の発光は橙色であることが道路運送車両法の保安基準において規定されている。その色調を達成するために含鉛着色材で表面を着色した球やカドミウムの含まれた橙色ガラス球が使用されてきた。ELV指令の動きを受け、カドミウムや鉛を含まない電球が求められた。JIS等で自動車の方向指示器として求められている橙色はEIA色度座標の端部に位置し（図1）Cd-S-Se系着色のみで達成されると思わ

れていた。ここに新たなる着色化合物としてMoSを入れたガラス（特開2002-104840）が開発され市場に提供されている。これらの着色ガラスの特徴として、ある温度時間の再加熱処理で目的とする色調が得られることである。このガラスは電球形状としての加工はもちろん、前述のステム・排気管用の無鉛ガラスとの膨張一致や接合のための加工性が考慮されている。図2に開発されたMoを含むガラスの透過率曲線を示す。従来のCd-S-Se系着色ガラスとはほとんど同じ透過率を有している。

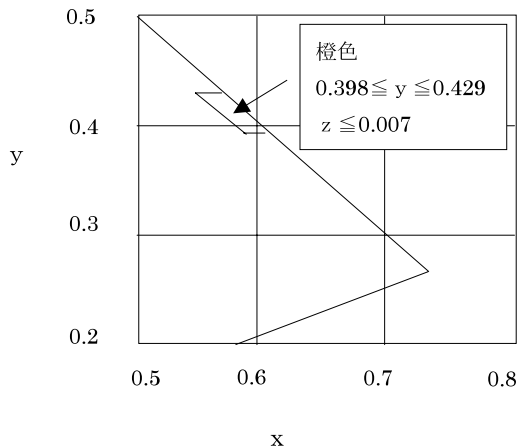


図1 橙色規格（JIS C 7506）

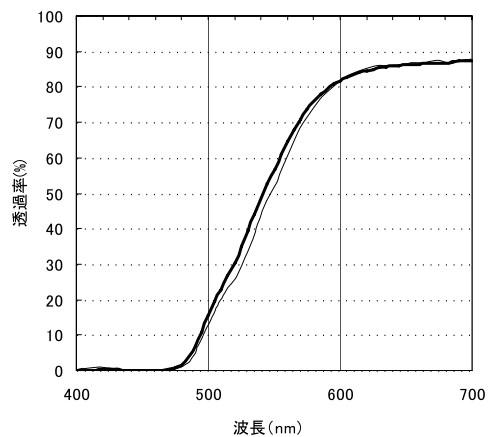


図2 橙色着色ガラスの透過率曲線  
太実線：Cdフリーガラス  
点線：Cd-S-Se含有ガラス

## 6. おわりに

鉛ガラスは電気抵抗が高いことや加工温度が低いなどの優れた機能を持っている。しかし、Pb イオンの摂取における人体への懸念から EU の ELV や RoHS 指令が発せられ、鉛ガラスの使用が制限されるようになった。また、同じように水銀、カドミウムおよび6価クロムの使用も制限されている。そこで、鉛やカドミウムを含まないガラスが開発されてきた。これらは鉛ガラスなどの全機能を代替するものではないが、使用条件の再検討を行うことで問題ないガラス製品ができています。さらに、ガラス特性や使用条件を精査する過程で、用途によっては鉛ガラスよりも優れた特性を有すガラスが開発されている。

今後、EU 以外の国々でも RoHS 指令と同様

な規制が行われるであろう。また、EU においては新たに REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals) 規制が検討されている。これは、化学物質の登録や安全性評価を企業に義務付けるもので、この評価に応じて EU が化学物質の使用制限などの処置を決めるものである。これにより RoHS 指令で指定された4元素以外の元素が規制対象になる恐れもあり、ガラス業界でもその展開に注意を払う必要がある。

### 参考文献

- 1) 笠井義則：「鉛フリーガラス」照明学会誌 第84巻 第3号 (2000年)
- 2) 笠井義則：「鉛レスガラスの最新動向」電球工業会報 No.435 (2000年)
- 3) 寺井良平：「鉛ガラスから鉛を除く(2)」マテリアルインテグレーション Vol.17, No.2 (2004)